

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-38258

(P2002-38258A)

(43)公開日 平成14年2月6日 (2002.2.6)

(51)Int.Cl.⁷
C 23 C 14/34
C 22 C 28/00
G 11 B 7/26

識別記号
5 3 1

F I
C 23 C 14/34
C 22 C 28/00
G 11 B 7/26

デマコト[®](参考)
A 4 K 0 2 9
B 5 D 1 2 1
5 3 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2000-220983(P2000-220983)

(22)出願日 平成12年7月21日 (2000.7.21)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72)発明者 渡邊 光一

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 渡辺 高志

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(74)代理人 10007/849

弁理士 須山 佐一

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 スパッタリングターゲット

(57)【要約】

【課題】 Ge膜、Ge化合物膜、Ge合金膜などのGe系薄膜を形成するにあたって、その膜厚分布の均一性を格段に向上させたスパッタリングターゲットが求められている。

【解決手段】 高純度Ge、もしくはB、C、Al、Si、Fe、Cr、Ta、Nb、Cu、Mn、Mo、W、Ni、Ti、Zr、Hf、Co、IrおよびRuから選ばれる少なくとも1種の元素を0.1~50原子%の範囲で含むGe合金からなるスパッタリングターゲットである。このようなスパッタリングターゲットにおいて、ターゲット表面の面方位をX線回折法で測定した際に、(111)面のピーク強度に対する(220)面のピーク強度の比((220)/(111))が0.3以上とされている。さらに、この(220)/(111)ピーク強度比は、ターゲット表面全体としてのバラツキが±30%以内とされている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高純度Ge、もしくはB、C、Al、Si、Fe、Cr、Ta、Nb、Cu、Mn、Mo、W、Ni、Ti、Zr、Hf、Co、IrおよびRuから選ばれる少なくとも1種の元素を0.1～50原子%の範囲で含むGe合金からなるスパッタリングターゲットであって、

前記ターゲット表面の面方位をX線回折法で測定した際の(111)面のピーク強度に対する(220)面のピーク強度の比((220)/(111))が0.3以上であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項2】 請求項1記載のスパッタリングターゲットにおいて、

前記ターゲット表面全体における前記(220)/(111)ピーク強度比のバラツキが±30%以内であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項3】 請求項1または請求項2記載のスパッタリングターゲットにおいて、

前記ターゲットはバッキングプレートと接合されていることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項4】 請求項1ないし請求項3のいずれか1項記載のスパッタリングターゲットにおいて、

前記ターゲットは光ディスクの構成層を形成する際に用いられることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項5】 請求項1ないし請求項3のいずれか1項記載のスパッタリングターゲットにおいて、

前記ターゲットは光ディスクの中間層を構成するGe層、Ge化合物層またはGe合金層を形成する際に用いられることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば光ディスクの構成層としてのGe層、Ge化合物層、Ge合金層などを形成する際に用いられるスパッタリングターゲットに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、情報記録の分野では情報量の増大に伴って、大量のデータを高速にかつ高密度に記録・再生することが可能な記録装置や記録媒体が求められている。光ディスクは、このような用途に適した記録媒体ということができる。代表的な光ディスクとしては、光磁気効果を利用した光磁気記録媒体や、記録層を結晶質状態と非晶質状態との間で可逆的に相変化させ、この相変化に伴う反射率の違いを利用して記録媒体が挙げられる。

【0003】相変化型光記録媒体は、レーザー光を照射することで記録層を相変化させ、これにより情報の記録・消去を行うものであり、光学系の構造が簡単であるというような特徴を有している。さらに、光磁気記録のように磁界を必要とせず、光の強度変調による重ね書き

(オーバーライト)が容易で、またさらにデータ転送速度が速いというような特徴を有している。加えて、CD-ROMなどの再生専用ディスクとの互換性にも優れており、DVD-RAMなどをはじめとする大容量タイプの書換え可能型記録媒体に適用されている。

【0004】相変化型光ディスクの構造としては、例えばポリカーボネート基板上などに反射層／保護層／中間層／記録層／中間層／保護層の6層を形成した構造が挙げられる。記録層にはGeSbTe系合金やInSbTe系合金などのカルコゲン系合金薄膜が適用されている。また、保護層にはZnS-SiO₂が、反射層にはAl-Mo、Al-Ti、Agなどの材料が使用されている。中間層は、記録性の向上のために設けられるようになったものであり、Ge単体、GeNのようなGe化合物、Ge-CrやGe-SiなどのGe合金などで構成されている。

【0005】上記したような層構造を有する相変化型光ディスクは、スパッタ法で各構成層を形成して作製することが一般的である。具体的には、カセット式回転タイプのスパッタリング装置を用い、あるタクトタイムを維持しながら各構成層を連続して形成することによって、光ディスクを作製している。光ディスクの生産量は膨大であり、また製造コストの低減が求められていることから、各構成層を形成する際のスパッタ成膜は連続して実施すること、さらにスパッタリングターゲットの使用効率を高めることなどが重要である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上述したように相変化型光ディスクでは、情報が記録された記録層に光を照射し、記録層の結晶質状態と非晶質状態との間の反射率の違いに基づく反射光量の違いを0と1に対応させて、記録データの読み出しが行われる。このような反射率の違いに基づいて記録データの読み出し(再生)を行う場合、その信頼性(再生精度)には各構成層の膜厚の均一性が大きく影響する。

【0007】現状では、各構成層の膜厚の均一性は5%程度とされているが、再生の信頼性をさらに高めるために膜厚の均一性を向上させることが求められている。具体的には、相変化型光ディスクを構成する各層の膜厚の均一性を1%以下に抑制することが望ましいとされている。

【0008】しかしながら、相変化型光ディスクの中間層を構成するGeやGe合金は、他の構成層の材料に比べてスパッタレートが低く、他の構成層を成膜する際のタクトタイムに合わせると膜厚が不均一になりやすいという問題がある。また、上述したように、光ディスクの製造工程では連続成膜作業が必須であることから、工程途中でスパッタ条件などにより膜厚分布を調整することは困難である。

【0009】本発明はこのような課題に対処するために

なされたもので、Ge膜、Ge化合物膜、Ge合金膜などのGe系薄膜を形成するにあたって、その膜厚分布の均一性を格段に向上させ、連続成膜工程においても膜厚の均一性を安定に保つことを可能にしたスパッタリングターゲットを提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題を解決するために、GeもしくはGe合金ターゲットの表面（ターゲット面）の結晶方位について検討した結果、ターゲット表面のX線回折による(220)面ピークと(111)面ピークとの強度比、すなわち(220)/(111)ピーク強度比が、得られる膜（スパッタ膜）の膜厚分布に影響を及ぼし、この(220)/(111)ピーク強度比を0.3以上することによって、スパッタ膜（Ge膜、Ge化合物膜、Ge合金膜など）の膜厚均一性を大幅に高めることが可能であることを見出した。

【0011】本発明はこのような知見に基づいて成されたものである。すなわち、本発明のスパッタリングターゲットは、請求項1に記載したように、高純度Ge、もしくはB、C、Al、Si、Fe、Cr、Ta、Nb、Cu、Mn、Mo、W、Ni、Ti、Zr、Hf、Co、IrおよびRuから選ばれる少なくとも1種の元素を0.1～50原子%の範囲で含むGe合金からなるスパッタリングターゲットであって、前記ターゲット表面の面方位をX線回折法で測定した際の(111)面のピーク強度に対する(220)面のピーク強度の比((220)/(111))が0.3以上であることを特徴としている。

【0012】本発明のスパッタリングターゲットは、さらに請求項2に記載したように、前記ターゲット表面全体における前記(220)/(111)ピーク強度比のバラツキが±30%以内であることを特徴としている。

【0013】本発明のスパッタリングターゲットは、例えば請求項3に記載したように、バッキングプレートと接合されて用いられる。また、本発明のスパッタリングターゲットは、例えば請求項4に記載したように、光ディスクの構成層を形成する際に用いられるものである。特に、請求項5に記載したように、相変化型などの光ディスクの中間層を構成するGe層、Ge化合物層、Ge合金層の形成用として好適である。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0015】本発明のスパッタリングターゲットは、高純度GeまたはGe合金からなるものである。ターゲットの構成材料としてのGe合金は、B、C、Al、Si、Fe、Cr、Ta、Nb、Cu、Mn、Mo、W、Ni、Ti、Zr、Hf、Co、IrおよびRuから選ばれる少なくとも1種の元素（M元素）を0.1～50原子%の範囲で含むものである。

【0016】ここで、スパッタリングターゲットをGe

合金で構成する場合、合金元素としてのM元素は、膜の使用目的に応じて適宜に選択される。例えば、スパッタ膜を光ディスクの中間層として使用する場合には、M元素としてSi、Cr、W、B、Taなどを適用することが好ましい。このような場合のM元素の含有量は、記録層と保護層との密着性を良好にする上で、0.1～50原子%の範囲とすることが好ましい。

【0017】そして、本発明のスパッタリングターゲットは、上記したような高純度Geもしくは高純度Ge合金からなるターゲットの表面（ターゲット面）において、その面方位をX線回折法で測定した際の(111)面のピーク強度に対する(220)面のピーク強度の比((220)/(111))を0.3以上としている。なお、ここで言うピーク強度比とはX線回折法により得られる最大強度の比を指すものである。このように、高純度GeもしくはGe合金からなるターゲットの表面の面方位を規定することによって、得られる膜（Ge膜、Ge化合物膜、Ge合金膜などのGe系薄膜）の膜厚分布の均一性を格段に向上させることができとなる。

【0018】すなわち、Ge単体ターゲットもしくはGe合金ターゲットを用いたスパッタ成膜において、ターゲット組成の膜を形成する際にはAr、Kr、Xe、Neなどの希ガスがスパッタガスとして用いられる。また、GeNやGeOなどのGe化合物膜、さらにはGe合金窒化膜やGe合金酸化膜などを形成する場合には、リアクティブスパッタ法が適用され、希ガスと窒素もしくは酸素ガスとの混合ガスがスパッタガスとして使用される。

【0019】Ge膜、Ge化合物膜、Ge合金膜などのGe系薄膜は、上述したようなスパッタ方式を採用したDCもしくはRFスパッタにより成膜される。このようなGe系薄膜のスパッタ成膜において、GeやGe合金はスパッタレートが低く、タクトタイムの短縮などを図った場合には、特に膜厚分布が不均一になりやすい。スパッタ膜の膜厚分布は、通常ターゲットと基板との距離、ガス圧、磁界強度などによっても変化するが、光ディスクの製造工程のように、連続成膜作業が必須とされる場合には、工程途中でスパッタ条件などを調整することにより膜厚分布を制御することが困難である。

【0020】そこで、Ge単体ターゲットやGe合金ターゲット自体の構成条件のうち、スパッタ膜の膜厚分布に影響を及ぼしている要因を検討したところ、ターゲット面の面方位が大きく影響していることを見出した。さらに、ターゲット面の面方位とスパッタ膜の膜厚分布との関係について検討した結果、ターゲット面を構成する面方位のうち(220)面のピーク強度の影響が大きく、この(220)面ピークの(111)面ピークに対するピーク強度比、すなわち(220)/(111)ピーク強度比を高めることによって、スパッタ膜（Ge膜、Ge化合物膜、Ge合金膜など）の膜厚分布の均一性を大幅に高めることができる。

であることを見出した。

【0021】GeやGe合金は立方晶構造を有しており、通常は(111)面が最密面となる。また、Ge単体やGe合金からなるターゲットの表面(ターゲット面)において、X線回折法で測定される結晶方位は多数存在するが、その中でも(220)面は他の結晶面に比べてスパッタされやすく、またスパッタ粒子の飛翔方向が等方的であるという特性を有する。従って、このような(220)面のターゲット面における出現比率を、最密面である(111)面のピーク強度に対する(220)面のピーク強度の比((220)/(111))として表した場合に、その値を高めることによって、スパッタ膜(Ge膜、Ge化合物膜、Ge合金膜など)の膜厚分布の均一性を大幅に向上させることができる。

【0022】このようなことから、本発明のスパッタリングターゲットにおいては、ターゲット面の面方位をX線回折法で測定した際に、(111)面のピーク強度に対する(220)面のピーク強度の比((220)/(111))を0.3以上としている。すなわち、ターゲット面の面方位において、(220)/(111)ピーク強度比を0.3以上とすることによって、スパッタの均一性などに優れる(220)面のスパッタリングに関与する影響が大きくなり、これによって得られるスパッタ膜の膜厚分布の均一性を大幅に高めることができる。

【0023】Ge単体やGe合金からなるスパッタリングターゲットにおいて、ターゲット面の(220)/(111)ピーク強度比が0.3未満であると、最密面である(111)面や他の結晶面の影響が大きくなり、スパッタ粒子の飛翔方向がある方向に優先的になってしまい、その結果としてスパッタ膜の膜厚分布が不均一になってしまう。ターゲット面の(220)/(111)ピーク強度比は0.5以上とすることがより好ましく、さらに望ましくは0.7以上である。

【0024】また、上述した(220)/(111)ピーク強度比は、ターゲット面全体としてのバラツキを±30%以内とすることがさらに好ましい。このように、ターゲット面全体として上記した結晶面のピーク強度比のバラツキを抑えることによって、スパッタ膜の膜厚の面内均一性をさらに高めることができる。すなわち、(111)面ピークに対する(220)面ピークの強度比がターゲット面全体として±30%を超えてばらついていると、局所的に膜厚の変動などが生じるおそれがある。ターゲット面全体としての(220)/(111)ピーク強度比のバラツキは±15%以内とすることがより好ましく、望ましくは±10%以内である。

【0025】ここで、本発明のスパッタリングターゲットにおけるターゲット面の(220)/(111)ピーク強度比は、以下に示す方法により測定された値を示すものとする。すなわち、図1に示すように、例えば円板状ターゲットの中心部(位置1)と、中心部を通り円周を均等に分割した4本の直線上の外周近傍位置(位置2~9)お

よびその1/2の距離の位置(位置10~17)の計17点について、X線回折を実施して結晶面のピーク強度を測定し、各位置における(220)/(111)ピーク強度比を求める。これら17点のピーク強度比を平均した値を、本発明における(220)/(111)ピーク強度比とする。

【0026】さらに、ターゲット面全体としての(220)/(111)ピーク強度比のバラツキは、上記した17点の各位置で求めた(220)/(111)ピーク強度比の最大値および最小値から、{(最大値-最小値) / (最大値+最小値)} × 100の式に基づいて求めた値(%)を示すものとする。

【0027】本発明のスパッタリングターゲットを構成する高純度Geもしくは高純度Ge合金は、通常のターゲットと同程度の純度を有していれば特に不純物量などが限定されるものではない。すなわち、高純度Geもしくは高純度Ge合金は、通常の高純度金属材料と同程度の不純物であれば含んでいてもよい。

【0028】ただし、高純度GeもしくはGe合金中の不純物量があまり多いと、例えば光ディスクの中間層などとしての特性が低下するおそれがある。従って、本発明のスパッタリングターゲットは、不純物元素としてのFe、Ni、Mn、Na、Kの合計含有量が1000ppm以下の中純度Geもしくは高純度Ge合金で構成することが好みしい。言い換えると、Fe、Ni、Mn、Na、Kの各含有量(質量%)の合計量を100%から引いた値[100-(Fe%+Ni%+Mn%+Na%+K%)]が99.9%以上の高純度Geもしくは高純度Ge合金を用いることが好みしい。

【0029】本発明のスパッタリングターゲットにおいて、高純度Ge合金により構成されたターゲットは、B、C、Al、Si、Fe、Cr、Ta、Nb、Cu、Mn、Mo、W、Ni、Ti、Zr、Hf、Co、IrおよびRuから選ばれる少なくとも1種の元素(M元素)を0.1~50原子%の範囲で含み、残部がGeおよび不可避不純物からなるものである。

【0030】本発明のスパッタリングターゲットは、例えば焼結法もしくは溶解法により作製される。焼結法を適用する場合には、まずターゲット原料として高純度Ge粉末を用意する。また、Ge合金ターゲットを作製する場合には、合金元素としてのM元素粉末を用意する。M元素の種類および添加量は、目的とするスパッタ膜の種類に応じて適宜に選択される。

【0031】Ge単体ターゲットを作製する場合には、上述したような高純度Ge粉末を所定のターゲット形状に合せたカーボン型などに充填し、例えばホットプレスにより加圧焼結する。また、Ge合金ターゲットを作製する場合には、上述したような高純度Ge粉末とM元素粉末とを所定の比率で混合した粉末を、同様にターゲットサイズに合せたカーボン型などに充填し、ホットプレスなどにより加圧焼結する。Ge粉末とM元素粉末との

混合は、例えばボールミルを用いて12時間以上実施することが好ましい。

【0032】上述したような加圧焼結工程においては、焼結温度まで昇温する前に、例えば400~600°Cの温度で2時間程度保持して脱ガス処理を実施することが好ましい。これは原料粉末に付着している吸着酸素や他の不純物元素を除去するためである。このような脱ガス処理を実施した後に、例えば6.5Pa以下の真空雰囲気下で9.8MPa以上の圧力を加えつつ加熱して焼結させる。焼結温度は対象材料の状態図から得られる融点の±30°Cの範囲内とすることが好ましく、そのような焼結温度での保持時間は2時間以上とすることが好ましい。さらに、焼結後の冷却工程においては、例えば雰囲気をArなどで置換した後、室温まで10°C/min以上の冷却速度で比較的急速に冷却することが好ましい。

【0033】このような条件下で焼結工程を実施することによって、ターゲット材料（焼結体）の面方位を所定の方位((220)/(111)ピーク強度比が0.3以上の面方位)に制御することができると共に、ターゲット各部における面方位の均一性((220)/(111)ピーク強度比のバラツキが±30%以内)を向上させることが可能となる。焼結温度や焼結時間は、特に(220)面の出現比率に影響を及ぼす。また、焼結後の冷却速度は、ターゲット各部における面方位の均一性などに影響を及ぼす。また、上記したような加圧焼結工程は、結晶格子の配列を整合させる役割を果たすことから、微小内部欠陥の除去などに対しても有効に作用する。

【0034】上述したような加圧焼結工程により得られたターゲット材料を機械加工し、これを例えばAlやCuからなるバッキングプレートと接合する。バッキングプレートとの接合には、拡散接合やろう付け接合などが適用される。拡散接合時の温度は600°C以下とすることが好ましい。また、ろう付け接合は公知のIn系やSn系の接合材を使用して実施する。このようにして得られたターゲット素材を所定サイズに機械加工することによって、本発明のスパッタリングターゲットが得られる。

【0035】本発明のスパッタリングターゲットの製造に溶解法を適用する場合には、焼結法と同様に高純度のGe材料、さらには合金元素としてのM元素材料を用意する。Ge単体ターゲットを作製する場合には、上述したような高純度Ge材料を例えば真空溶解した後に、所定のターゲット形状に合せた鋳型内に流し込んでGeインゴットを作製する。また、Ge合金ターゲットの場合には、Ge材料とM元素材料を所望の合金組成となるよう秤量し、これを例えば真空溶解した後に鋳型内に流し込んでGe合金インゴットを作製する。

【0036】Ge溶湯やGe合金溶湯を鋳型内に流し込んだ後の冷却は、Arなどの希ガスもしくはN₂ガスをチャンバ内に導入して雰囲気冷却することにより行うことが好ましい。また、GeインゴットやGe合金インゴ

ットには、真空中、Arなどの希ガス中、もしくはH₂雰囲気中にて200~600°Cの条件下で熱処理を施すことが好ましい。これらによって、ターゲット材料（インゴット）の面方位を所定の方位に制御することができると共に、ターゲット各部における面方位の均一性を高めることが可能となる。

【0037】溶解工程により得られたターゲット材料は、焼結法を適用したターゲット材料と同様に、機械加工した後にバッキングプレートと接合し、さらに所定サイズに機械加工することによって、本発明のスパッタリングターゲットが得られる。

【0038】本発明のスパッタリングターゲットは、記録媒体の構成層、半導体デバイスの構成膜、液晶表示素子やPDPなどの構成膜など、種々の分野に使用されているGe単体膜、GeNやGeOなどのGe化合物膜、Ge-Cr、Ge-Si、Ge-WなどのGe合金膜、さらにはGe合金の窒化膜や酸化膜などを形成する際に用いられる。特に、本発明のスパッタリングターゲットは、相変化型光ディスクの構成層、具体的にはGe単体膜、Ge化合物膜、Ge合金膜などからなる中間層の形成に好ましく用いられるものである。

【0039】本発明のスパッタリングターゲットを用いることによって、得られるGe単体膜、Ge化合物膜、Ge合金膜などの膜厚分布の均一性を大幅に高めることができる。従って、そのようなGe系薄膜を相変化型光ディスクの中間層として使用することによって、相変化型光ディスクの記録データの読み出し（再生）の信頼性を高めることができくなる。これは相変化型光ディスクの性能向上、さらには製造工数や製造コストの低減に寄与するものである。

【0040】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。

【0041】実施例1、比較例1

まず、純度99.999%のGe粉末を用意し、このGe粉末をカーボン型（直径：185mm）内に充填してホットプレス装置にセットした。ここでは4つの試料を用意し、それぞれ以下に示すような条件下で加圧焼結工程を実施した。

【0042】ホットプレス装置にセットした各試料には、それぞれ6.7Pa以下の真空雰囲気中にて600°C×2hの条件で脱ガス処理を施した。次いで、同様な真空雰囲気中で25MPaの圧力を加えつつ880~920°Cの温度まで昇温し、この圧力および温度で30~300分保持することによって、それぞれターゲット材料としてのGe焼結体を作製した。焼結後の冷却は雰囲気をArで置換し、かつ1~10°C/minの冷却速度で実施した。各試料の詳細な製造条件は表1に示す通りである。

【0043】上記した各Ge焼結体を所望のターゲット寸法（直径180mm×厚さ6mm）に機械加工した後、Cu製

パッキングプレートにろう付け接合することによって、4種類のGeスパッタリングターゲットをそれぞれ得た。

【0044】このようにして得た各ターゲットの表面のX線回折を、理学社製のXRD装置を用いて行った。測定条件は、X線：Cu κ - α 1(50kV, 100mA)、縦型ゴニオメータ、発散スリット：1deg、散乱スリット：1deg、受光スリット：0.15mm、走査モード：連続、スキャンスピード：4°/min、スキャンステップ：0.04°、走査軸： $2\theta/\theta$ 、である。各X線回折結果から(220)面ピークと(111)面ピークの最大強度値を用いて、(220)/(111)ピーク強度比を求めた。さらに、(220)/(111)ピーク強度比のバラツキを前述した方法にしたがって求めた。これらの結果を表1に示す。

試料No	ターゲット組成	焼結条件				面方位		膜厚均一性(%)
		圧力(MPa)	温度(°C)	時間(min)	冷却速度(°C/min)	(220)/(111)	(220)/(111)のバラツキ(%)	
実施例1	1 Ge	25	880	300	10	0.61	7.3	0.8
	2 Ge	25	920	300	1.6	0.80	49.3	6.3
比較例1	3 Ge	25	650	300	10	0.22	8.5	0.76
	4 Ge	25	900	30	2.6	0.16	45.2	5.7

表1から明らかなように、ターゲット面の結晶面を所定の面方位に制御した本発明のGeスパッタリングターゲットによれば、膜厚分布の均一性に優れるGe膜が得られることが分かる。

【0047】実施例2、比較例2

まず、純度99.999%のGe粉末とAl粉末を用意し、これらの粉末をGe-10at%Alの組成となるように混合した。混合はボールミルを用いて実施し、混合時間は24時間とした。ボールミルによる混合はAr雰囲気中で行った。この混合粉末をカーボン型(直径：185mm)内に充填してホットプレス装置にセットした。ここでは4つの試料を用意し、それぞれ以下に示すような条件下で加圧焼結工程を実施した。

【0048】ホットプレス装置にセットした各試料には、それぞれ6.7Pa以下の真空雰囲気中にて600°C×2hの条件で脱ガス処理を施した。次いで、同様な真空雰囲気中で25MPaの圧力を加えつつ350～426°Cの温度まで昇温し、この圧力および温度で30～300分保持することによって、それぞれターゲット材料としてのGe-Al合金

【0045】次に、得られた4種類のGeターゲットをそれぞれ用いて、スパッタ方式：回転成膜、基板-ターゲット間距離：120mm、スパッタガス：Ar(0.5Pa)、背圧： 1×10^{-5} Pa、出力DC：1kW、スパッタ時間：1minの条件下で、直径120mmのポリカーボネート基板上にGe膜を成膜した。得られたGe膜の膜厚分布を以下のようにして求めた。基板の直径に対して端部から5mm間隔でGe膜の膜厚を測定し、これらの測定値の最大値および最小値から、{(最大値-最小値) / (最大値+最小値)} × 100の式に基づいて、膜厚分布(%)を求めた。この値を併せて表1に示す。

【0046】

【表1】

焼結体を作製した。焼結後の冷却は雰囲気をArで置換し、かつ1～10°C/minの冷却速度で実施した。各試料の詳細な製造条件は表2に示す通りである。

【0049】上記した各Ge-Al合金焼結体を所望のターゲット寸法(直径180mm×厚さ6mm)に機械加工した後、Cu製パッキングプレートにろう付け接合することによって、4種類のGe-Al合金スパッタリングターゲットをそれぞれ得た。得られた各ターゲットの表面のX線回折を、実施例1と同様にして行い、その結果から(220)/(111)ピーク強度比、さらに(220)/(111)ピーク強度比のバラツキを前述した方法にしたがって求めた。これらの結果を表2に示す。

【0050】次に、得られた4種類のGe-Al合金ターゲットをそれぞれ用いて、実施例1と同一条件でポリカーボネート基板上にGe-Al合金膜を成膜した。これらGe-Al合金膜の膜厚分布を実施例1と同様にして求めた。この値を併せて表2に示す。

【0051】

【表2】

試料No	ターゲット組成(at%)	焼結条件				面方位		膜厚均一性(%)
		圧力(MPa)	温度(°C)	時間(min)	冷却速度(°C/min)	(220)/(111)	(220)/(111)のバラツキ(%)	
実施例2	5 Ge-10%Al	25	426	300	10	0.72	6.6	0.67
	6 Ge-10%Al	25	410	300	2	0.88	39.5	7.72
比較例2	7 Ge-10%Al	25	380	300	10	0.26	7.6	0.81
	8 Ge-10%Al	25	350	30	1	0.14	43.6	6.25

表2から明らかなように、ターゲット面の結晶面を所定の面方位に制御した本発明のGe合金スパッタリングターゲットによれば、膜厚分布の均一性に優れるGe合金膜が得られることが分かる。

【0052】実施例3～18、比較例3～18

実施例2と同様にして、それぞれ表3および表4に示すGe合金からなるスパッタリングターゲットを作製した。各ターゲットの製造条件は、表3および表4に示す通りである。

【0053】このようにして得た各Ge合金ターゲット

の表面のX線回折を、実施例1と同様にして行い、それらの結果から(220)/(111)ピーク強度比、さらに(220)/(111)ピーク強度比のバラツキを前述した方法にしたがって求めた。これらの結果を表3および表4に示す。

【0054】次に、各Ge合金ターゲットをそれぞれ用いて、実施例1と同一条件でポリカーボネート基板上に

Ge合金膜を成膜した。これらGe合金膜の膜厚分布を実施例1と同様にして求めた。この値を併せて表3および表4に示す。

【0055】

【表3】

試 料 No.	ターゲット 組成 (wt%)	焼結条件				面方位		膜厚 均一性 (%)
		圧力 (MPa)	温度 (°C)	時間 (min)	冷却速度 (°C/min)	(220)/(111) の比率 (%)		
実施例 3	9 Ge-10%Al	25	938	300	10	0.91	3.2	0.7
	10 Ge-10%Al	25	890	300	10	0.78	9.6	0.82
比較例 3	11 Ge-10%Al	25	910	300	1.2	0.11	44.2	6.33
	12 Ge-10%Al	25	800	30	2.3	0.14	53.3	7.21
実施例 4	13 Ge-20%Si	25	838	300	10	0.63	8.2	0.65
	14 Ge-20%Si	25	815	300	2	0.77	39.6	1.92
比較例 4	15 Ge-20%Si	25	790	300	10	0.25	19.1	5.15
	16 Ge-20%Si	25	790	30	2	0.19	42.2	6.93
実施例 5	17 Ge-30%Cr	25	855	300	10	0.74	6.5	0.78
	18 Ge-30%Cr	25	880	300	2.5	0.76	33.3	3.41
比較例 5	19 Ge-30%Cr	25	800	300	10	0.20	15.7	6.64
	20 Ge-30%Cr	25	820	30	1.5	0.12	41.1	7.26
実施例 6	21 Ge-40%Ta	25	930	300	10	0.59	4.7	0.22
	22 Ge-40%Ta	25	910	300	2	0.72	35.4	4.88
比較例 6	23 Ge-40%Ta	25	890	300	10	0.27	16.3	5.9
	24 Ge-40%Ta	25	890	30	2.5	0.19	48.6	6.42
実施例 7	25 Ge-0.5%Nb	25	860	300	10	0.55	3.6	0.9
	26 Ge-0.5%Nb	25	840	300	2	0.71	41.3	6.26
比較例 7	27 Ge-0.5%Nb	25	800	300	10	0.18	17.4	6.54
	28 Ge-0.5%Nb	25	800	30	2	0.14	49.9	7.79
実施例 8	29 Ge-15%Cu	25	612	300	10	0.67	2.5	0.8
	30 Ge-15%Cu	25	600	300	1	0.81	36.6	3.41
比較例 8	31 Ge-15%Cu	25	580	300	10	0.20	14.2	5.37
	32 Ge-15%Cu	25	570	30	1	0.23	52.4	6.11
実施例 9	33 Ge-8%Mn	25	720	300	10	0.50	4.2	0.7
	34 Ge-8%Mn	25	700	300	1.5	0.70	31.4	2.45
比較例 9	35 Ge-8%Mn	25	650	300	10	0.14	15.6	5.22
	36 Ge-8%Mn	25	680	30	1.5	0.19	56.9	6.85

【表4】

試料 No	ターゲット 組成 (at%)	焼結条件				面方位		膜厚 均一性 (%)
		圧力 (MPa)	温度 (°C)	時間 (min)	冷却速度 (°C/min)	(220)/(111) のバラツキ (%)		
実施例 10	Ge-12%Mo 38	25	930	300	10	0.65	9.1	0.7
比較例 10	Ge-12%Mo 40	25	900	300	2	0.68	37.5	3.03
実施例 11	Ge-18%W 42	25	890	300	10	0.28	19.3	5.28
比較例 11	Ge-18%W 44	25	890	30	2	0.24	44.4	6.68
実施例 12	Ge-10%Ni 46	25	925	300	10	0.54	8.2	0.6
比較例 12	Ge-10%Ni 48	25	900	300	3	0.58	32.3	2.32
実施例 13	Ge-45%Ti 50	25	880	300	10	0.11	18.5	5.11
比較例 13	Ge-45%Ti 52	25	850	30	3	0.11	35.9	6.29
実施例 14	Ge-35%Zr 54	25	762	300	10	0.51	0.71	0.91
比較例 14	Ge-35%Zr 56	25	760	300	2.5	0.61	41.1	3.74
実施例 15	Ge-1%Hf 58	25	700	300	10	0.13	16.4	6.16
比較例 15	Ge-1%Hf 60	25	700	30	1.5	0.11	52.6	6.26
実施例 16	Ge-1.5%Co 62	25	1075	300	10	0.75	8.2	0.84
比較例 16	Ge-1.5%Co 64	25	1050	300	1.5	0.79	30.4	2.21
実施例 17	Ge-50%B 66	25	850	300	10	0.09	15.1	5.92
比較例 17	Ge-50%B 68	25	900	30	1.5	0.10	35.4	5.86
実施例 18	Ge-20%C 70	25	933	300	10	0.70	5.4	0.52
比較例 18	Ge-20%C 72	25	910	300	1.5	0.76	33.7	1.95
実施例 19	Ge-18%W 74	25	890	300	10	0.28	15.3	6.7
比較例 19	Ge-18%W 76	25	890	30	1.5	0.24	40.6	6.23
実施例 20	Ge-10%Ni 78	25	930	300	10	0.64	8.6	0.77
比較例 20	Ge-10%Ni 80	25	910	300	1	0.69	35.1	2.77
実施例 21	Ge-1.5%Co 82	25	817	300	10	0.82	9.1	0.82
比較例 21	Ge-1.5%Co 84	25	800	300	2	0.90	37.7	3.15
実施例 22	Ge-50%B 86	25	760	300	10	0.11	16.2	6.2
比較例 22	Ge-50%B 88	25	760	30	2	0.24	41.8	5.91
実施例 23	Ge-20%C 90	25	930	300	10	0.93	0.55	0.42
比較例 23	Ge-20%C 92	25	925	300	2	1.20	40.7	2.01
実施例 24	Ge-20%C 94	25	900	300	10	0.19	19.8	5.01
比較例 24	Ge-20%C 96	25	850	30	2	0.18	50.4	6.01
実施例 25	Ge-20%C 98	25	880	300	10	0.42	3.2	0.56
比較例 25	Ge-20%C 100	25	800	300	2	0.88	41.6	2.05
実施例 26	Ge-20%C 102	25	760	300	10	0.17	19.3	5.43
比較例 26	Ge-20%C 104	25	700	30	2	0.22	48.2	7.11

表3および表4から明らかなように、ターゲット面の結晶面を所定の面方位に制御した本発明のGe合金スパッタリングターゲットによれば、膜厚分布の均一性に優れるGe合金膜が得られることが分かる。

【0056】実施例19～23、比較例19～23
まず、Ge-30at%A1、Ge-40at%Ta、Ge-18at%Wの3種類のGe合金を作製するために、純度99.99%のGeインゴットを破碎した破碎片と、純度99%のCr、Ta、Wの各インゴットを破碎した破碎片とを用意した。これらの破碎片を各合金組成となるように秤量し、それらを真空溶解して鋳型（直径：200mm）内に流し込み、それぞれGe合金インゴットを作製した。

【0057】ここでは、各Ge合金について4つの試料を準備し、溶解後の冷却方法およびインゴットに対する熱処理の有無などを変えて、それぞれ4個のターゲット材料を作製した。具体的には、溶解後の冷却を真空雰囲気のままで実施する、雰囲気をArやN₂で置換した後に冷却する、のいずれかを採用した。冷却速度は10°C/m inで一定とした。また、得られたインゴットに対してA

r雰囲気中にて600°C×5hの条件で熱処理を施したものと、熱処理を施していないものをそれぞれ作製した。

【0058】上記した各Ge合金焼結体からなるターゲット材料を、それぞれ所望のターゲット寸法（直径180mm×厚さ6mm）に機械加工した後、Cu製バッキングプレートにろう付け接合することによって、各Ge合金について4種類のスパッタリングターゲットをそれぞれ得た。得られた各ターゲットの表面のX線回折を、実施例1と同様にして行い、その結果から(220)/(111)ピーク強度比、さらに(220)/(111)ピーク強度比のバラツキを前述した方法にしたがって求めた。これらの結果を表5に示す。

【0059】次に、各Ge合金あたり4種類のスパッタリングターゲットをそれぞれ用いて、実施例1と同一条件でポリカーボネート基板上にGe合金膜を成膜した。これら各Ge合金膜の膜厚分布を実施例1と同様にして求めた。この値を併せて表5に示す。

【0060】

【表5】

試料 No	ターゲット 組成 (at%)	溶解 温度 (°C)	冷却 方法	熱処理 (600°C)	面方位		膜厚 均一性 (%)
					(220)/(111) (111)	(220)/(111) のバラツキ (%)	
実施例 19	73 Ge-30%Cr	895	真空	あり	0.91	3.2	0.7
	74 Ge-30%Cr	895	真空	なし	0.78	9.6	3.92
比較例 19	75 Ge-30%Cr	895	Ar 置換	なし	0.11	44.2	6
	76 Ge-30%Cr	895	N2 置換	なし	0.14	53.3	5.72
実施例 20	77 Ge-40%Ta	930	真空	あり	0.60	4.2	0.7
	78 Ge-40%Ta	930	Ar 置換	なし	0.70	31.4	2.69
比較例 20	79 Ge-40%Ta	930	真空	なし	0.14	15.6	5.66
	80 Ge-40%Ta	930	N2 置換	なし	0.19	56.9	6.15
実施例 21	81 Ge-18%W	925	真空	あり	0.64	8.6	0.77
	82 Ge-18%W	925	Ar 置換	なし	0.69	35.1	2.22
比較例 21	83 Ge-18%W	925	真空	なし	0.16	16.4	3.34
	84 Ge-18%W	925	N2 置換	なし	0.16	48.3	5.90
実施例 22	85 Ge-20%Ir	900	真空	あり	0.77	6.7	0.32
	86 Ge-20%Ir	900	Ar 置換	なし	0.92	21.3	2.68
比較例 22	87 Ge-20%Ir	900	真空	なし	0.24	14.6	5.55
	88 Ge-20%Ir	900	N2 置換	なし	0.19	59.3	6.31
実施例 23	89 Ge-30%Ru	915	真空	あり	0.52	5.7	0.47
	90 Ge-30%Ru	915	Ar 置換	なし	0.96	30.5	3.2
比較例 23	91 Ge-30%Ru	915	真空	なし	0.11	19.2	5.36
	92 Ge-30%Ru	915	N2 置換	なし	0.2	46.6	6

表5から明らかなように、ターゲット面の結晶面を所定の面方位に制御した本発明のGe合金スパッタリングターゲットによれば、膜厚分布の均一性に優れるGe合金膜が得られることが分かる。

【0061】

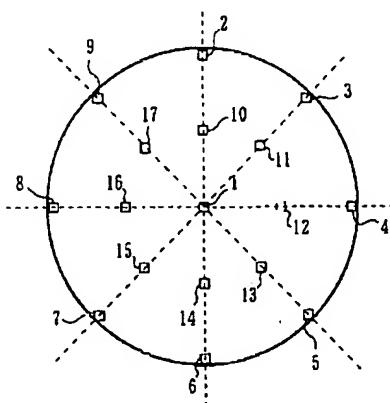
【発明の効果】以上説明したように、本発明のスパッタリングターゲットによれば、それを用いてGe単体膜、Ge化合物膜、Ge合金膜などをスパッタ成膜した際に、得られる膜の膜厚分布の均一性を大幅に高めること

が可能となる。従って、そのようなGe系薄膜を使用した電気・電子部品や磁気部品などの性能や信頼性の向上、さらには製造工数や製造コストの低減を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のスパッタリングターゲットにおけるターゲット面の面方位の測定方法を説明するための図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 石上 隆

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内

F ターム(参考) 4K029 BA02 BA21 BA41 BB07 BD12

DC21

5D121 AA03 EE03 EE09 EE14